

JP2000263958A

2000-9-26

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-263958(P2000-263958  
A)

(43)【公開日】

平成12年9月26日(2000. 9. 26)

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成12年9月26日(2000. 9. 26)

**Technical**

(54)【発明の名称】

感熱性平版印刷版

(51)【国際特許分類第7版】

B41N 1/14

G03F 7/00 503

7/039 501

【FI】

B41N 1/14

G03F 7/00 503

7/039 501

【請求項の数】

5

【出願形態】

OL

【全頁数】

9

【テーマコード(参考)】

2H0252H0962H114

【Fターム(参考)】

2H025 AB03 AC08 AD01 BF00 BG00 BJ00

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2000- 263958 (P2000-  
263958A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 September 26\* (2000.9.26)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 September 26\* (2000.9.26)

(54) [Title of Invention]

**HEAT SENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING  
PLATE**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

B41N 1/14

G03F 7/00 503

7/039 501

[FI]

B41N 1/14

G03F 7/00 503

7/039 501

[Number of Claims]

5

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

9

[Theme Code (For Reference)]

2H0252H0962H114

[F Term (For Reference)]

2H025 AB03 AC08 AD01 BF00 BG00 BJ00 CB41 CC11

**JP2000263958A**

**2000-9-26**

CB41 CC11 DA17 DA40 FA21 2H096 AA06  
BA01 BA20 CA06 EA04 GA43 2H114 AA04  
AA14 AA22 AA24 BA05 DA03 DA25 DA36  
DA38 DA43 DA56 DA73 DA79 EA03 FA16  
GA34 GA38

DA17 DA40 FA21 2H096 AA06 BA 01 BA 20 CA06 EA04  
GA43 2H114 AA04 AA14 AA22 AA24 BA 05 DA03 DA25  
DA36 DA38 DA43 DA56 DA73 DA79 EA03 FA16 GA34  
GA38

**Filing**

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平11-75792

Japan Patent Application Hei 11- 75792

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成11年3月19日(1999. 3. 19)

1999 March 19\* (1999.3.19)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000005201

000005201

【氏名又は名称】

[Name]

富士写真フイルム株式会社

**FUJI PHOTO FILM CO. LTD. (DB 69-053-6693)**

【住所又は居所】

[Address]

神奈川県南足柄市中沼210番地

Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma  
210address

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

川村 浩一

Kawamura Hirokazu

【住所又は居所】

[Address]

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

Shizuoka Prefecture Haibara-gun Yoshida-cho Kawashiri  
4000address Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) \*

**Agents**

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】

[Identification Number]

100073874

100073874

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

萩野 平 (外4名)

Hagino \* (\*4 persons )

**Abstract**

(57)【要約】

## 【課題】

十分なアブレーション感度が得られ、耐刷性にも優れ、レーザー露光記録後のこすり処理等も不要な感熱性平版印刷版を提供する。

## 【解決手段】

インク受容性表面を有するか又はインク受容性層が塗布された支持体上に、主鎖および架橋部の少なくともいずれかに熱分解性基を有する架橋された高分子化合物を含有し、かつ親水性を有する層を有することを特徴とする。

**Claims**

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

インク受容性表面を有するか又はインク受容性層が塗布された支持体上に、主鎖および架橋部の少なくともいずれかに熱分解性基を有する架橋された高分子化合物を含有し、かつ親水性を有する層を有する感熱性平版印刷版。

## 【請求項 2】

さらに、光を熱に変換することができる物質をいずれかの部分に有する請求項 1 に記載の感熱性平版印刷版。

## 【請求項 3】

前記光を熱に変換することができる物質が、前記親水性層に含有されている請求項 2 に記載の感熱性平版印刷版。

## 【請求項 4】

前記光を熱に変換することができる物質が、前記支持体と親水性層との間の層に含有されている請求項 2 に記載の感熱性平版印刷版。

## 【請求項 5】

主鎖および架橋部の少なくともいずれかに熱分解性基を有する架橋された高分子化合物が、加水分解重合性化合物と熱分解性基を有する多価アルコールとの反応生成物である請求項 1 に記載の感熱性平版印刷版。

(57) [Abstract]

## [Problems to be Solved by the Invention]

sufficient ablation sensitivity is acquired, is superior even in durability, laser exposure postrecording leaves\* also treatment etc offers unnecessary heat sensitive planographic printing plate.

## [Means to Solve the Problems]

It possesses ink acceptability surface or it designates that it possesses layerwhere or ink receiving layer on support which application is done, crosslinking which possesses thermal degradability basis at least in any of main chain and the crosslinked part contains polymeric compound which is done, at same time possesses the hydrophilicity as feature.

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

It possesses ink acceptability surface or heat sensitive planographic printing plate, which possesses layer where or ink receiving layer on support which application is done, crosslinking which possesses thermal degradability basis at least in any of main chain and crosslinked part contains polymeric compound which is done, at same time possesses the hydrophilicity

## [Claim 2]

Furthermore, heat sensitive planographic printing plate, which is stated in Claim 1 which possesses substance which can convert light to heat in portion of any

## [Claim 3]

substance which can convert aforementioned light to heat, heat sensitive planographic printing plate, which is stated in Claim 2 which is contained in aforementioned hydrophilic layer

## [Claim 4]

substance which can convert aforementioned light to heat, heat sensitive planographic printing plate, which is stated in aforementioned support and Claim 2 which is contained in layer between hydrophilic layer

## [Claim 5]

crosslinking which possesses thermal degradability basis at least in any of the main chain and crosslinked part polymeric compound which is done, heat sensitive planographic printing plate, which is stated in Claim 1 which is a reaction product of hydrolysis polymerizable compound and polyhydric alcohol which possesses thermal degradability basis

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、感熱性平版印刷版に関するものであり、特にヒートモード記録によりネガ型の画像を得ることができる感熱性平版印刷版に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

平版印刷は、表面がインクを受容することができる親油性領域(画像部)とインクを受容することができない親水性領域(非画像部)を有する刷版を用いた印刷方法である。

水または水性給湿液(湿し水等)及びインクの両方が、親水性および親油性領域を有する刷版表面に適用されると、親水性領域は、水または給湿液に浸漬され、それにより疎油性となるが、一方親油性領域はインクを受容する。

このような平版印刷版は、親水性支持体上に設けた親油性のインク受容性の樹脂層に画像記録を行った後、非画像部を現像液によって溶解除去することにより得られていた。

## 【0003】

従来の平版印刷版用原版からの印刷版の製版行程は、画像記録の後、非画像部を溶解除去する工程が不可欠であり、このような付加的な湿式の処理が不可欠であるという点は、従来技術に対し、改善が望まれてきた課題である。

特に近年は、地球環境への配慮が産業界全体の大きな関心事となっている。

処理の簡素化、乾式化、無処理化は、このような環境面と合理化の両方の観点から、従来にも増して、強く望まれるようになっている。

また近年、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきており、このような、デジタル化技術に対応した、新しい画像出力方式が種々

alcohol which possesses thermal degradability basis

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Technological Field of Invention]

this invention being something regarding heat sensitive planographic printing plate, regards heat sensitive planographic printing plate which can acquire image of negative type with especially thermal mode recording.

## [0002]

## [Prior Art]

As for planographic printing, lipophilic region to which surface can receive ink (image part) with it is a printing method which uses machine plate which possesses the hydrophilic domain (nonimage part) which cannot receive ink.

When water or aqueous humidification liquid (wetting water etc) and both of the ink, is applied to issue plate surface which possesses hydrophilicity and the lipophilic region, hydrophilic domain is soaked in water or humidification liquid, becomes lipophobicity with that, but lipophilic region receives ink on onehand.

planographic printing plate a this way after doing image recording in resin layer of ink acceptability of lipophilic which is provided on hydrophilicity support, was acquired nonimage part by dissolution and removal doing with developer.

## [0003]

As for photoengraving distance of printing plate from original for conventional planographic printing plate, after the image recording, step which nonimage part dissolution and removal is done being essential, as for point that, treatment of additive wet type a this way is essential, it is a problem which improvement is desired vis-a-vis Prior Art.

Especially recently, it has become concern whose consideration to earth's environment manufacturing industry entirety is large.

simplification, dry type conversion and untreated conversion of treatment from viewpoint of both of environmental aspect and streamlining a this way, increasing evenformer, are designed in such a way that it is desired strongly.

In addition recently, image information treatment and compilation, is outputted in electronic making use of computer, digitization technology has widely spread, it seems a this way, in order new image output system where

実用される様になった。

これに伴い、レーザ光の様な指向性の高い活性放射線をデジタル化された画像情報に応じて走査し、直接印刷版を製造するコンピュータトウプレート技術が切望されており、これに適応した印刷版用原版を得ることが重要な技術課題となっている。

【0004】

一方、走査露光により画像記録を行う印刷版の製版法として、半導体レーザ、YAGレーザ等の固体レーザを用いる方法が有望視されるようになってきた。

これらの高出力レーザを用いた高パワー密度露光系では、従来の、低～中パワー密度露光用感光材料系に利用される光反応とは異なった、様々な現象を利用できる。

具体的には、感光材料系に表皮剥奪または擦傷(アブレーション)等の形態変化をもたらし、その表面に親水性領域と親油性領域とを与え画像形成を行うものである。

通常、このような高パワー密度露光による記録方式はヒートモード記録と呼ばれる。

高パワー密度露光系では、多くの場合、感材に吸収された光エネルギーは、熱に変換され、生じた熱によって、所望の現象が引き起こされると信じられるのである。

【0005】

この様なヒートモード記録方式の大きな長所は露光後の像の定着が必須ではないことにある。

即ち、ヒートモード感材の画像記録に利用される現象は、普通の強度の光に対する暴露や、普通の環境温度下では実質的に生じないため、露光後の画像の定着は必須ではない。

従って、例えば、ヒートモード露光によりアブレーションする感光材料を用いれば、画像記録の後、非画像部を溶解除去する湿式処理工程が不要であり、また、任意の時間、たとえ環境光に暴露させてから行っても得られる画像に変化が生じないシステムが可能である。

【0006】

it corresponded to digitization technology, various to be utilized, \* it came.

scan it does according to image information which active radiation where the directivity like laser beam is high attendant upon this, digitization is done, computer [tu] plate technology which produces direct printing edition is desired, has become technical problem whose it is important to obtain original for printing plate which is adapted to this.

【0004】

On one hand, it reached point where it is considered that the method which uses semiconductor laser, YAG laser or other solid laser as photoengraving method of printing plate which does the image recording with scanning light exposure, is promising.

In high power density exposure system which uses these high output laser, conventional, low - it differed from photoreaction which is utilized in photosensitive material system for medium power density exposure, various phenomenon can be utilized.

Concretely, skin deprivation or scratch (ablation) or other shape change is brought to photosensitive material system, hydrophilic domain and lipophilic region are given to surface and it is something which image formation is done.

With usually, recording method is called thermal mode recording high power density exposure a this way.

With high power density exposure system, in many cases, as for photoenergy which was absorbed in sensitive material, it is converted by heat, is because it is believed that at heat which it occurs, desired phenomenon is caused.

【0005】

As for strength where thermal mode recording system a this way is large there are times when fixation of image after exposing is not necessary.

Namely, as for phenomenon which is utilized in image recording of heat mode sensitive material, under disclosing and normal ambient temperature for light of normal strength because it does not occur substantially, as for fixation of the image after exposing it is not necessary.

Therefore, if it depends on for example heat mode exposure and it uses photosensitive material which ablation is done, after image recording, wet treatment step which nonimage part the dissolution and removal is done being unnecessary, in addition, after time of option, disclosing to ambient light even if, doing, system which change does not occur in image which is acquired is possible.

【0006】

日本国特許登録第 2592225 号明細書は、インク受容性表面を有するかまたはインク受容性層が塗布された支持体上に、光熱変換物質含有層、さらにその上に、厚さが  $3\mu\text{m}$  以下のポリビニルアルコールをテトラアルコキシシランで架橋した硬膜親水性表面層を有するヒートモード記録材料を開示している。

この記録材料は、硬膜親水性表面層を  $3\mu\text{m}$  以下とすることによりアブレーション感度を向上させようとしたものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のヒートモード記録材料は親水性層の厚さを制限したものであるため耐刷性が十分でなかった。

耐刷性を上げるために該親水性層の膜強度を高めるとアブレーション感度が低下し、また逆にアブレーション感度を上げるために親水性層の膜強度を下げると耐刷性も低下するという、耐刷性と感度とのトレードオフの関係にあった。

またレーザー光強度が弱いと、親水性層のアブレーションが十分に生じず、レーザー露光記録後にもこすり等の処理を必要とする場合があるという問題もあった。

従って、本発明の目的は、従来の技術の欠点を克服し、十分なアブレーション感度が得られ、耐刷性にも優れ、レーザー露光記録後のこすり処理等も不要な感熱性平版印刷版を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討の結果、親水性層として、主鎖および架橋部の少なくともいずれかに熱分解性基を有する高分子化合物を含有させることにより、上記課題の解決に成功し、熱によって親水性層自体もアブレーションを生じ、弱いレーザー露光量でも、十分な感度を得ることができ、前記従来技術の欠点を克服することを見出した。

このようにして得られた感熱性平版印刷版はレーザー露光記録後更に湿式現像処理、こすり処理等を行うことなく、そのまま印刷機上で用いることができ、耐刷性にも優れたものである。

【0009】

Japan Patent No. 2592225 specification has ink acceptability surface or or ink receiving layer on support which application is done, photothermal conversion substance containing layer, furthermore on that, thickness poly vinyl alcohol of  $3\mu\text{m}$  or less has disclosed thermal mode recording material which possesses film hardening hydrophilic surface layer which crosslinking is done with tetraalkoxysilane.

this recording material ablation sensitivity improving by designating film hardening hydrophilic surface layer as  $3\mu\text{m}$  or less, way is something which it does.

【0007】

[Problems to be Solved by the Invention]

But, as for above-mentioned thermal mode recording material because it is something which restricts thickness of hydrophilic layer durability was not fully.

When film strength of said hydrophilic layer is raised in order to increase durability ablation sensitivity decreases, when film strength of hydrophilic layer is lowered in order to increase ablation sensitivity conversely you say that also the durability decreases. it was in relationship of trade off of durability and sensitivity.

In addition when laser light strength is weak, there was also a problem that it is times which ablation of hydrophilic layer it rubs even in laser exposure postrecording not to occur in fully, needs or other treatment.

Therefore, objective of this invention overcomes deficiency of Prior Art. sufficient ablation sensitivity is acquired, is superior even in durability, laser exposure postrecording leaves it is something which it tries that \* also treatment etc will offer unnecessary heat sensitive planographic printing plate.

【0008】

[Means to Solve the Problems]

these inventors hydrophilic layer itself, to succeed in solution of above-mentioned problem by containing polymeric compound which possesses thermal degradability basis at least in any of main chain and crosslinked part result of diligent investigation, as the hydrophilic layer, to cause ablation at heat, be able to acquire sufficient sensitivity even with weak minimum laser exposure, fact that deficiency of aforementioned Prior Art is overcome was discovered.

Be able to use heat sensitive planographic printing plate which it acquires this way that way on printing press laser exposure postrecording furthermore without doing wet development treatment and rubbing treatment etc, it is something which is superior even in the durability.

【0009】

即ち、本発明は以下の通りである。

(1)インク受容性表面を有するか又はインク受容性層が塗布された支持体上に、主鎖および架橋部の少なくともいずれかに熱分解性基を有する架橋された高分子化合物を含有し、かつ親水性を有する層を有する感熱性平版印刷版。

(2)さらに、光を熱に変換することができる物質をいずれかの部分に有する前記(1)に記載の感熱性平版印刷版。

(3)前記光を熱に変換することができる物質が、前記親水性層に含有されている前記(2)に記載の感熱性平版印刷版。

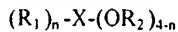
#### 【0010】

(4)前記光を熱に変換することができる物質が、前記支持体と親水性層との間の層に含有されている前記(2)に記載の感熱性平版印刷版。

(5)主鎖および架橋部の少なくともいずれかに熱分解性基を有する架橋された高分子化合物が、加水分解重合性化合物と熱分解性基を有する多価アルコールとの反応生成物である前記(1)に記載の感熱性平版印刷版。

(6)前記加水分解重合性化合物が下記一般式(1)で表されるものである前記(5)に記載の感熱性平版印刷版。

一般式(1)



(式中、 $R_1$  および  $R_2$  は同一であっても異なってもよく、アルキル基またはアリール基を表わし、 $X$  は Si、Al、Ti または Zr を表わし、 $n$  は 0-2 の整数を表す。)

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

〔主鎖および架橋部の少なくともいずれかに熱分解性基を有する架橋された高分子化合物を含有する親水性層〕本発明の感熱性平版印刷版の親水性層に必要とされる主鎖および架橋部の少なくともいずれかに熱分解性基を有する

Namely, this invention is as follows.

It possesses (1) ink acceptability surface or heat sensitive planographic printing plate . which possesses layer whereor ink receiving layer on support which application is done, crosslinking which possesses thermal degradability basis at least in any of main chain and crosslinked part contains polymeric compound which is done, at same time possesses the hydrophilicity

(2) Furthermore, heat sensitive planographic printing plate . which is stated in aforementioned (1) which possesses substance which can convert light to heat in portion of any

substance which can convert (3) aforementioned light to heat, heat sensitive planographic printing plate . which is stated in aforementioned (2) which is contained in the aforementioned hydrophilic layer

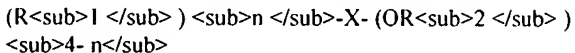
#### [0010]

substance which can convert (4) aforementioned light to heat, heat sensitive planographic printing plate . which is stated in aforementioned support and aforementioned (2) which is contained in layer between hydrophilic layer

crosslinking which possesses thermal degradability basis in (5) main chain and at least the any of crosslinked part polymeric compound which is done, heat sensitive planographic printing plate . which is stated in aforementioned (1) which is a reaction product of hydrolysis polymerizable compound and polyhydric alcohol which possesses thermal degradability basis

(6) aforementioned hydrolysis polymerizable compound being below-mentioned General Formula (1), the heat sensitive planographic printing plate . which is stated in aforementioned (5) which is something which is displayed

General Formula (1)



(In Formula,  $R_{<sub>1</sub>}$  and  $R_{<sub>2</sub>}$  may be being same, differing, alkyl group or aryl group display,  $X$  displays Si, Al, Ti or Zr,  $n$  displays integer 0 - 2. )

#### [0011]

##### [Embodiment of the Invention]

Below, this invention is explained in detail.

crosslinking which possesses thermal degradability basis at least in any of the main chain and crosslinked part which are needed for hydrophilic layer of heat sensitive planographic printing plate of the {crosslinking which possesses thermal degradability basis at least in any of the main chain and

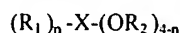
架橋された高分子化合物は、熱分解性基を有する官能基を従来公知の方法で架橋することにより得ることができる。

架橋方法としては、酸触媒反応、熱反応、光反応を使用した方法があるが、特に製造する際の簡便さという点において、酸触媒反応による方法が優れており、そのうちでも特にゾルゲル反応が有利である。

ゾルゲル反応による架橋された高分子化合物の合成具体例としては、下記一般式(1)で表される加水分解重合性化合物と熱分解性基を有する多価アルコールとを酸などの触媒の存在下、架橋反応を起こさせることにより得ることができる。

【0012】

一般式(1)



式中、 $R_1$  および  $R_2$  は同一であっても異なってもよく、アルキル基またはアリアル基を表し、 $X$  は Si、Al、Ti または Zr を表し、 $n$  は 0-2 の整数を表す。

$R_1$  または  $R_2$  がアルキル基を表す場合に、炭素数としては好ましくは 1-4 である。

また、アルキル基またはアリアル基は置換基を有していてもよい。

なお、この化合物は低分子化合物であり分子量 1000 以下であることが好ましい。

【0013】

加水分解重合性化合物中にアルミニウムを含むものとしては、例えば、トリメトキシアルミニート、トリエトキシアルミニート、トリプロポキシアルミニート、テトラエトキシアルミニート等を挙げることができる。

チタンを含むものとしては、例えば、トリメトキシチタネート、テトラメトキシチタネート、トリエトキシチタネート、テトラエトキシチタネート、テトラプロポキシチタネート、クロロトリメトキシチタネート、クロロトリエトキシチタネート、エチルトリエトキシチタネート、メチルトリエトキシチタネート、エチルトリエトキシチタネート、ジエチルジエトキシチタネート、フェニルトリエトキシチタネート、フェニルトリエトキシチタネート等を挙げることができる。

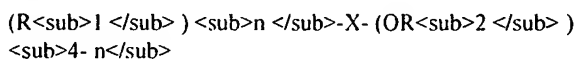
crosslinked part hydrophilic layer which contains polymeric compound which is done; this invention it can acquire polymeric compound which is done, functional group which possesses thermal degradability basis by crosslinking doing with method of prior public knowledge .

As crosslinking method . there is a method which uses acid-catalyzed reaction , thermal reaction , photoreaction , but when especially producing, method is superior in acid-catalyzed reaction at point, simplicity . even among those especially sol-gel reaction is profitable.

polyhydric alcohol which possesses hydrolysis polymerizable compound and thermal degradability basis which are displayed with below-mentioned General Formula (1) as synthetic embodiment of polymeric compound which crosslinking is done with sol-gel reaction . can be acquired under existing of acid or other catalyst , by causing crosslinking reaction .

[0012]

General Formula (1)



In Formula,  $R^{<sub>1</sub>}$  and  $R^{<sub>2</sub>}$  may be being same, differing, alkyl group or aryl group display,  $X$  displays Si, Al, Ti or Zr .  $n$  displays integer 0 - 2.

When  $R^{<sub>1</sub>}$  or  $R^{<sub>2</sub>}$  displays alkyl group , it is a preferably 1-4 as the carbon number .

In addition, as for alkyl group or aryl group optionally substituted .

Furthermore, as for this compound it is desirable to be below molecular weight 1000 with low-molecular weight compound .

[0013]

for example trimethoxy aluminate , triethoxy aluminate , tripropoxy aluminate , tetra ethoxy aluminate etc can be listed as includes aluminum in hydrolysis polymerizable compound .

for example trimethoxy titanate , tetra methoxy titanate , triethoxy titanate , tetra ethoxy titanate , tetra propoxy titanate , chloro trimethoxy titanate , chloro triethoxy titanate , ethyl trimethoxy titanate , methyl triethoxy titanate , ethyl triethoxy titanate , diethyl diethoxy titanate , phenyl trimethoxy titanate , phenyl triethoxy titanate etc can be listed as includes titanium .



る。

ジルコニウムを含むものとしては、例えば、前記チタンを含むものに対応するジルコネートを挙げることができる。

【0014】

加水分解重合性化合物中にケイ素を含むものとしては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を挙げることができる。

これらの内特に好ましいものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を挙げることができる。

【0015】

加水分解重合性化合物は、1 種のみを使用して、2 種以上を併用してもよい。

また部分的に加水分解後、脱水縮合していてもよい。

なお、生成物の物性を調整するために、必要に応じてトリアルキルモノアルコキシシランを添加することができる。

加水分解重合性化合物は、本発明の感熱性平版印刷版の親水性層中で無機相を構成する化合物であるが、その基板に塗布する前の親水性層塗布液の状態における保存安定性を高めるために、該加水分解重合性化合物が部分加水分解重合した無機重合体の活性金属水酸基、例えば、シラノール基(Si-OH)を保護することが有効である。

シラノール基の保護は、t-ブタノール、i-プロピルアルコール等の高級アルコールでシラノール基

zirconate which corresponds to those which include for example aforementioned titanium as includes zirconium, can be listed.

【0014】

for example trimethoxysilane, triethoxysilane, tri propoxy silane, tetramethoxy silane, tetraethoxysilane, tetrapropoxy silane, methyl trimethoxysilane, ethyl trimethoxysilane, propyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyl triethoxysilane, propyl triethoxysilane, dimethyl dimethoxy silane, diethyl diethoxy silane,  $\gamma$ -chloropropyl triethoxysilane, the  $\gamma$ -mercapto propyl trimethoxysilane, the  $\gamma$ -mercapto propyl triethoxysilane, the  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane, phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, phenyl tri propoxy silane, biphenyl dimethoxy silane, diphenyl diethoxy silane etc can be listed as includes silicon in hydrolysis polymerizable compound.

Among these especially as desirable ones, tetramethoxy silane, tetraethoxysilane, methyl trimethoxysilane, ethyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyl triethoxysilane, dimethyl diethoxy silane, phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, biphenyl dimethoxy silane, diphenyl diethoxy silane etc can be listed.

【0015】

hydrolysis polymerizable compound, only 1 kind using and it may jointly use 2 kinds or more.

In addition after partially hydrolysis, dehydration condensation it is possible to have done.

Furthermore, according to need trialkyl mono alkoxysilane can be added in order to adjust property of product.

hydrolysis polymerizable compound is compound which inorganic phase configuration is done in the hydrophilic layer of heat sensitive planographic printing plate of this invention, but in base sheet application before doing, in order to raise storage stability in state of hydrophilic layer coating solution, the said hydrolysis polymerizable compound partial hydrolysis protecting active metal hydroxy group, for example silanol group (Si-OH) of inorganic polymer which was polymerized is effective.

Protection of silanol group can achieve silanol group with t-butanol, i-propyl alcohol or other higher alcohol

をエステル化(Si-OR)することにより達成することができる。

具体的には無機相に前記高級アルコールを添加することにより実施することができる。

このとき無機相の性質により、例えば、無機相を加熱して脱離した水を留去する等の手段により無機相を脱水することにより保存安定性をさらに向上させることができる。

該加水分解重合の触媒となり得る酸または塩基、例えば塩酸、アンモニア等が無機相中に存在する場合には、これらの濃度を下げると一般的に有効である。

これらは無機相を酸または塩基により中和することにより容易に実施することができる。

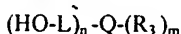
#### 【0016】

本発明において、上記加水分解重合性化合物は感熱性平版印刷版の親水性層全固形分に対し、5~90重量%の範囲で使用するが好ましく、より好ましくは10~90重量%の範囲である。

#### 【0017】

熱分解性基を有する多価アルコールとしては、下記一般式(2)で表されるものを挙げることができる。

一般式(2)



#### 【0018】

式中、Qは熱分解性の基であり、アンモニウム基、ヨードニウム基、スルホニウム基などのオニウム塩、もしくはスルホン基、スルホン酸エステル基、カルボン酸エステル基を表す。

特に有効な物はオニウム塩基、もしくはスルホン基である。

LはQと末端水酸基を連結する2価の有機基であり、非金属原子からなる多価の連結基を表し、1から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。

より具体的な連結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

esterification by (Si- OR).

It can execute concretely by adding aforementioned higher alcohol to inorganic phase.

At time of this with property of inorganic phase, heating for example inorganic phase, storage stability furthermore it can improve with or other means which removes water which removal it does by dehydration doing inorganic phase.

When acid or base, for example hydrochloric acid, ammonia etc which can become catalyst of said hydrolysis polymerization exists in inorganic phase, these concentration are lowered also are effective generally.

It can execute these easily by neutralizing inorganic phase with the acid or base.

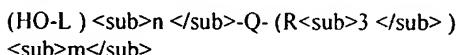
#### 【0016】

Regarding to this invention, as for above-mentioned hydrolysis polymerizable compound, it is desirable to use in range of 5 - 90 weight % vis-a-vis hydrophilic layer total solid component of the heat sensitive planographic printing plate, it is a range of more preferably 10~90weight %.

#### 【0017】

Those which are displayed with below-mentioned General Formula (2) as the polyhydric alcohol which possesses thermal degradability basis, can be listed.

General Formula (2)



#### 【0018】

In Formula, Q in basis of thermal degradability, ammonium group, iodonium basis, displays sulfonium group or other onium salt, or sulfone group, sulfonic acid ester group, carboxylic acid ester group.

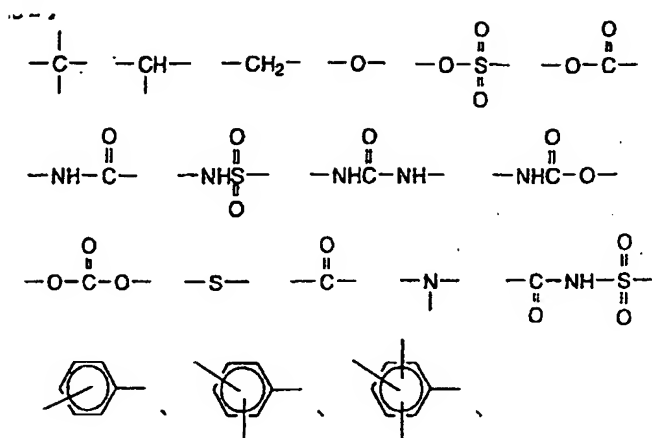
Any especially effective things are onium base, or sulfone group.

L with organic group of dibasic which Q and terminal hydroxyl group hitch is done, displays connecting group of polyvalent which consists of nonmetal atom, up to 1 to 60 from carbon atom, 0 up to from 10 nitrogen atom, 0 up to 100 hydrogen atom, and it is something which from 0 consists up to from 20 sulfur atom upto from 50 oxygen atom, 1.

Below-mentioned structural unit unites from as exemplary connecting group and is brought together and can list those which configuration are done.

[0019]

[化 1]



多価ナフタレン、多価アントラセン

[0020]

前記一般式(2)式中、 $R_3$  は置換若しくは無置換のアルキル基又は置換若しくは無置換アリール基を示し、具体的には、 $R_3$  がアルキル基若しくは置換アルキル基を表わすとき、当該アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 から 25 までのものが用いられる。

アリール基には炭素環式アリール基と複素環式(ヘテロ)アリール基が含まれる。

炭素環式アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基等の炭素数 6 から 19 のものが用いられる。

また、複素環式アリール基としては、ピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントニン基、カルバゾール基等の炭素数 3~20、ヘテロ原子数 1~5 を含むものが用いられる。

[0021]

$R_3$  が置換アリール基、置換ヘテロアリール基、置換アルキル基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1~10 までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、*p*-クロロフ

[0019]

[Chemical Formula 1]

[0020]

In aforementioned General Formula (2) Formula,  $R_{<sub>3</sub>}$  shows alkyl group or the substituted or unsubstituted aryl group of substituted or unsubstituted, concretely, when  $R_{<sub>3</sub>}$  displays alkyl group or substituted alkyl group, can use those to carbon number 1 to 25 of methyl group, ethyl group, isopropyl group, *t*-butyl group, cyclohexyl group or other straight chain, branched or cyclic as this said alkyl group.

carbocyclic aryl group and heterocyclic (hetero) aryl group are included in aryl group.

As carbocyclic aryl group, it can use those of 19 from phenyl group, naphthyl group, anthracenyl group, pyrenyl group or other carbon number 6.

In addition, pyridyl group, furyl group, in addition quinolyl group, benzo furyl group, thioxanthone basis which condensed ring is done, those which include carbazole group or other carbon number 3~20, heteroatom Mathematical Formula 1 ~5 it can use benzene ring as heterocyclic aryl group.

[0021]

When  $R_{<sub>3</sub>}$  substituted aryl group, substituted heteroaryl basis, being a substituted alkyl group, halogen substituted like alkoxy group, fluorine atom, chlorine atom, bromine atom or other halogen atom, trifluoromethyl group, trichloromethyl group to methoxy group, ethoxy group or other carbon number 1~10 as substituent alkoxy carbonyl group or aryloxy carbonyl group; hydroxy group; acetyl oxy group, benzoyl oxy group, *p*-diphenylamino benzoyl oxy

エニルオキシカルボニル基等の炭素数 2 から 15 までのアルコキシカルボニル基若しくはアリーロキシカルボニル基;水酸基;アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-ジフェニルアミノベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基;t-ブチルオキシカルボニルオキシ基等のカルボネート基;t-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ基等のエーテル基;アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基等の置換、非置換のアミノ基;メチルチオ基、フェニルチオ基等のチオエーテル基;ビニル基、スチリル基等のアルケニル基;ニトロ基;シアノ基;ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基;フェニル基、ナフチル基のようなアリール基;ピリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。

また  $R^1 \sim R^5$  が置換アリール基、置換ヘテロアリール基であるとき、置換基として前述の他にもメチル基、エチル基等のアルキル基を用いることができる。

[0022]

また、上記のうち  $R_3$  として特に好ましいものは、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアリール基、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアルキル基、及び 2 級若しくは 3 級の分岐状のアルキル基である。

$n$  は 2 から 4 までの整数、 $m$  は 0、1 もしくは 2 を表す。

上記一般式(2)で表される熱分解性基を有する多価アルコールの化合物の具体例には以下の化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0023]

[化 2]

group or other acyloxy group :t-butyl oxycarbonyl oxy group or other carbonate group :t-butyl oxycarbonyl methyl oxy group , 2- pyranlyl oxy group or other ether group :amino group , dimethylamino group , diphenylamino group , morpholino basis to alkyl group , methoxycarbonyl group , ethoxy carbonyl group , t-butyl oxycarbonyl group , p-chlorophenyl oxycarbonyl group or other carbon number 2 to 15 which is done, acetyl amino group or other substitution and heteroaryl group etc like aryl group ;pyridyl group like the unsubstituted amino group ;methylthio group , phenylthio group or other thioether group ;vinyl group , styryl group or other alkenyl group ;nitro group ;cyano group ;formyl group , acetyl group , benzoyl group or other acyl group ;phenyl group , naphthyl group can be listed.

In addition when  $R^{<sup>1</sup>} \sim R^{<sup>5</sup>}$  is substituted aryl group , substituted heteroaryl basis, methyl group , ethyl group or other alkyl group can be used for aforementioned in addition to as substituent .

[0022]

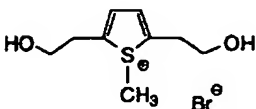
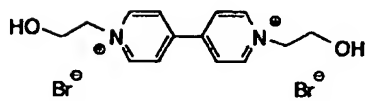
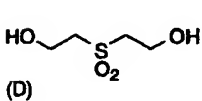
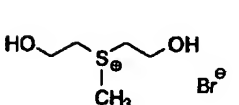
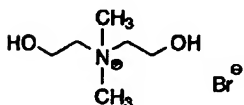
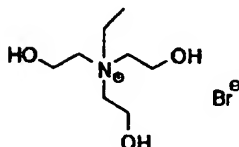
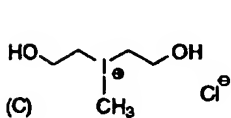
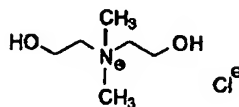
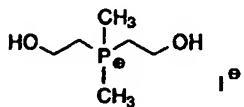
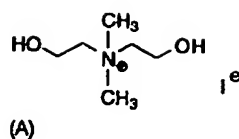
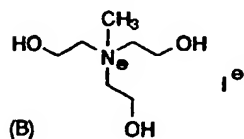
In addition, especially desirable ones are alkyl group of branched of alkyl group , and secondary or tertiary which are substituted with the aryl group , halogen , cyano , nitro or other electron withdrawing group which is substituted with halogen , cyano , nitro or other electron withdrawing group as  $R^{<sub>3</sub>}$  among descriptions above.

As for  $n$  as for integer ,  $m$  to 2 to 4 0, 1 or 2 is displayed.

compound below for a concrete example of compound of polyhydric alcohol which possesses thermal degradability basis which is displayed with above-mentioned General Formula (2) can be listed, but it is not something which is limited in these.

[0023]

[Chemical Formula 2]



【0024】

〔熱分解性基を有する多価アルコールの合成例〕

(ビス(2-ヒドロキシエチル)-ジメチルアンモニウム、化合物 A の合成)ビス(2-ヒドロキシエチル)-メチルアミン 24.9g をフラスコにとり、その中に沃化メチル 31.2g を徐々に添加した。

反応液を 80 deg C で 2 時間加熱した後、酢酸エチル 100ml を加えた。

得られた結晶を窒素気流下濾過し、43g の白色結晶を得た。

融点は 85 deg C であった。

本発明において、上記熱分解性基を有する多価アルコールは感熱性平版印刷版の親水性層

[0024]

{synthesis example of polyhydric alcohol which possesses thermal degradability basis}

(bis (2 -hydroxyethyl ) -dimethyl ammonium , compound A synthesis ) bis (2 -hydroxyethyl ) -methylamine 24.9g was taken in flask , among those methyl iodide 31 .2g was added gradually.

reaction mixture 2 hours after heating with 80 deg C, ethylacetate 100ml was added.

crystal which it acquires under nitrogen stream was filtered, white crystal of 43 g was acquired.

melting point was 85 deg C.

Regarding to this invention, as for polyhydric alcohol which possesses above-mentioned thermal degradability basis, it is

全固形分に対し、5~90 重量%の範囲で使用する  
ことが好ましく、より好ましくは 10~50 重量%の  
範囲である。

【0025】

上記のような高分子化合物を用いて親水性層  
を形成するには、前記の加水分解重合性化合  
物、多価アルコールおよび触媒を適当な溶媒を  
用いてゾルゲル液とした後、親水性層として塗  
布し、加熱等を伴ったゾルゲル反応により架橋  
させる。

前記親水性層としては、その厚さが 3  $\mu$ m 以上  
であることが、耐刷性向上のため好ましい。

本発明において、上記熱分解性基を有する架  
橋された高分子化合物は感熱性平版印刷版の  
親水性層全固形分に対し、10~100 重量%の範  
囲で使用するが好ましく、より好ましくは  
60~100 重量%の範囲である。

該高分子化合物の含有量が 10 重量%未満では  
架橋性がなくなり、親水性が保持できなくなるた  
め不適である。

【0026】

本発明の感熱性平版印刷版が有する当該親水  
性層の中には、その他の添加剤として、有機親  
水性ポリマーを添加してもよい。

有機親水性ポリマーとしては、ヒドロキシ、カル  
ボキシル、スルホン酸基、スルホンアミド基、も  
しくはそれらの塩などの親水性基を有するポリ  
マーであり、具体的にはアラビヤゴム、カゼイ  
ン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセ  
ルロースおよびそれらの Na 塩、セルロースアセ  
テート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレ  
イン酸コポリマー類、スチレン-マレイン酸コポリ  
マー類、ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポ  
リメタアクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキ  
シ-エチレンポリマー類、ポリエチレングリコール  
類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポリビニル  
アルコール類、ならびに加水分解度が少なくとも  
60 重量%、好ましくは少なくとも 80 重量%の加  
水分解度ポリビニルアセテートからなる群より選  
ばれることができる。

添加量は親水性層全固形分に対し、90 重量%  
未満の範囲であり、好ましくは 50 重量%未満の  
範囲である。

【0027】

さらに、そのほかの成分としては例えば、可視

desirable to use in range of 5 - 90 weight % vis-a-vis  
hydrophilic layer total solid component of heat sensitive  
planographic printing plate . it is a range of more preferably  
10~50weight %.

[0025]

hydrophilic layer is formed as description above making use  
of polymeric compound ,after making sol gel liquid  
aforementioned hydrolysis polymerizable compound ,  
polyhydric alcohol and catalyst making use of suitable  
solvent , application it does as hydrophilic layer , crosslinking  
it does with sol-gel reaction which accompanies heating etc.

As aforementioned hydrophilic layer , thickness being 3  $\mu$ m  
or greater , for durability improvement it is desirable.

Regarding to this invention, crosslinking which possesses  
above-mentioned thermal degradability basis as for polymeric  
compound which is done, it is desirable to use in range of 10 -  
100 weight % vis-a-vis hydrophilic layer total solid  
component of heat sensitive planographic printing plate , it is  
a range of more preferably 60~100 weight %.

Because content of said polymeric compound is gone, under  
10 weight % cross-linking cannot keep hydrophilicity and  
becomes it is unsuitable.

[0026]

It is possible to add organic hydrophilic polymer in this said  
hydrophilic layer which heat sensitive planographic printing  
plate of the this invention has as other additive .

As organic hydrophilic polymer , with polymer which  
possesses hydroxy , carboxyl , sulfonic acid group ,  
sulfonamide group , or those salt or other hydrophilic  
group , concrete gum arabic , casein , gelatin , starch  
derivative , carboxymethyl cellulose and those Na salt ,  
cellulose acetate , sodium alginate , vinyl acetate -maleic acid  
copolymer , styrene -maleic acid copolymer , polyacrylic acid  
and those salt , poly methacrylic acid and those salt , hydroxy  
-ethylene polymer , polyethylene glycol , hydroxy propylene  
polymer and poly vinyl alcohol . And degree of hydrolysis  
can be chosen at least 60 weight % , preferably at least from  
group which consists of degree of hydrolysis poly vinyl  
acetate of 80 weight %.

addition quantity in range under 90 weight % , is range under  
preferably 50weight % vis-a-vis hydrophilic layer total solid  
component .

[0027]

Furthermore, you can use dye which has absorption which

光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。

具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミン B(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)など、あるいは特開昭62-293247号公報、特開平9-179290号に記載されている染料を挙げることができる。

尚、添加量は、感熱性平版印刷版の親水性層全固形分に対し、0.01~10重量%の割合である。

#### [0028]

本発明の感熱性平版印刷版の親水性層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレンジグリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。

#### [0029]

これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。

溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、一般的に0.5~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗

islarge to for example visible light region as other component as colorant of image .

Concretely oil yellow #101, oil yellow #103, oil pink #312, oil green BG, oil blue BOS, oil blue #603, oil black BY, oil black BS, oil black T-505 (Or more Orient Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-7216) Ltd. make), Victoria Pure Blue, Crystal Violet (CI 42555), methyl violet (CI 42535), ethyl violet, Rhodamine B (CI 145170B), the malachite green (CI 42000), methylene blue (CI 52015) etc, or dye which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-293247disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-179290 number can be listed.

Furthermore addition quantity is ratio of 0.01 - 10 weight % vis-a-vis hydrophilic layer total solid component of heat sensitive planographic printing plate .

#### [0028]

Usually melting above-mentioned each component in solvent, it can produce hydrophilic layer of heat sensitive planographic printing plate of this invention. by application doing on the suitable support .

ethylene dichloride, cyclohexanone, methylethyl ketone, methanol, ethanol, propanol, ethylene glycol monomethyl ether, 1-methoxy-2-propanol, 2-methoxyethyl acetate, 1-methoxy-2-propyl acetate, dimethoxyethane, methyl lactate, ethyl lactate, N, N-dimethylacetamide, N, N-dimethylformamide, tetramethyl urea, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, sulfolane, γ-butyrolactone, toluene, water etc can be listed as solvent which is used here, but it is not something which is limited in this.

#### [0029]

These solvent are used alone or mixing.

concentration of above-mentioned component (total solid component which includes additive) in solvent is preferably 1~50weight %.

In addition as for coating amount (solid component) on support which is acquired after application, drying, 0.5 - 5.0 g/m<sup>2</sup> are desirable generally.

various methods can be used as method which application is done, but the for example bar coater application, spin coating, spray application, curtain coating, dip coating, air knife coating, blade application, roll coating etc can be

布等を挙げることができる。

【0030】

前記親水性層が設けられる支持体としては、疎水性(インク受容性)表面を有する非金属性支持体、例えばポリエステルフィルム(ポリエチレンテレフタレート)支持体、ポリエチレンなどのポリオレフィンを塗布した紙、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルムなどが好ましい。

しかし例えばアルミニウムなどの金属性支持体も本発明と関連して用いることができる。

支持体の表面が疎水性でないか、又は不十分な疎水性である場合、中間疎水性下塗りコーティングを設けることができる。

【0031】

本発明に従い、記録層は可塑剤、架橋剤及び樹脂、記録層のアブレーションされた画像部分の靱性、印刷耐久性及び親油表面性を与えるための粒子状材料、例えばポリエチレン又はフッ素化ポリマー分散体、湿潤剤、艶消剤、酸化防止剤などの追加の物質を含むことができる。

任意の下塗り層の組成に関し、いずれのポリマー結着剤も、それにより記録層と支持体との間の接着が強化されれば適している。

下塗り層が熱に不安定な基(例えば、共有結合クロリド)を有するポリマーを記録層に隣接して含む場合、EP92201633.2 に開示されている通り記録速度を促進することができる。

【0032】

本発明の感熱性平版印刷版は、感熱ヘッド等を用いて直接熱により画像記録することができるが、前記支持体上に光を熱に変換できる物質(以下、光熱変換剤ともいう)を含有する層を設けることにより、露光記録方式で画像記録を行うことが好ましい。

光熱変換剤は前記親水性層中に含まれていてもよく、前記支持体と親水性層との間に別の記録層として有してもよく、表面が疎水性でない支持体に設けられる前記疎水性記録層に含まれていてもよい。

なお、支持体と親水性層との間に別層として設けられる記録層(インク受容性層)と、表面が疎水性でない支持体に設けられる前記疎水性記録層は同義であってもよい。

listed.

【0030】

paper, polycarbonate film, polystyrene film etc which nonmetallic support, for example polyester film (polyethylene terephthalate) support, polyethylene or other polyolefin which possesses hydrophobicity (ink acceptability) surface as support where it can provide aforementioned hydrophilic layer, the application is done is desirable.

But you can use for example aluminum or other metallic support in connection with this invention.

When surface of support is not hydrophobicity, or is insufficient hydrophobicity, it is possible to provide intermediate hydrophobicity undercoating coating.

【0031】

In accordance with this invention, recording layer ablation of plasticizer, crosslinking agent and the resin, recording layer can include toughness, printing durability of image portion which is done and particle material, for example polyethylene or fluorinated polymer dispersion, humectant, whitener, antioxidant or other additional substance in order to give lipophilic surface property.

It regards composition of undercoating of option, if gluing between recording layer and support is strengthened each polymer adhesive, with that, it is suitable.

When polymer where undercoating has unstable group (for example covalent bond chloride) in heat being adjacent to recording layer, it includes, as disclosed in EP 92201633.2, it can promote recording speed.

【0032】

heat sensitive planographic printing plate of this invention image recording is possible making use of heat sensitive head etc with heat directly, but it is desirable to do image recording with the exposure and recording system, by providing layer which contains substance (Below, even photothermal conversion agent you call) which can convert light to heat on aforementioned support.

photothermal conversion agent may be included in aforementioned hydrophilic layer, to the aforementioned support and between hydrophilic layer to possess is possible, as another recording layer to be included by aforementioned hydrophobicity recording layer which is provided in support where surface is not hydrophobicity is possible.

Furthermore, between support and hydrophilic layer recording layer which is provided as separate layer (ink receiving layer) with, aforementioned hydrophobicity recording layer which is provided in support where surface is not hydrophobicity



録層は同義であってもよい

【0033】

上記のような記録層の厚さは広い範囲にわたって変化することができる。

しかしそのような記録層の厚さが  $3\mu\text{m}$  より厚くなった場合、画像通りの露光は前記親水性層を介して行わなければならない。

この場合、そのような記録層と親水性層の間に追加の層が含まれないか、あるいはそのような追加の層の厚さを好ましくは  $0.5\mu\text{m}$  以下の最小に保つのも好ましい。

さらに厚さが  $3\mu\text{m}$  より厚い記録層を用いる場合、そのような層はインク受容性でなければならない。

他方、記録層の厚さが  $3\mu\text{m}$  未満の場合、露光は、透明な支持体を介して、あるいは親水性層を介して行うことができる。

さらにこの場合一般に、下にある表面又は層がインク受容性であり、露光領域において親水性層と一緒に記録層の全体的除去が可能であれば、記録層はインク受容性である必要はない。

いずれの場合も、記録層の厚さにかかわらず、親水性層を介しての露光により得られる刷版は、より優れた解像度及び鮮明さを有することが見出されたので、この方法が好ましい。

本発明の実施態様に従うと、厚さが  $0.01\mu\text{m}$  ~  $30\mu\text{m}$  の記録層が用いられる。

【0034】

なお、本発明の感熱性平版印刷版の支持体上に設ける、または記録層(インク受容性層)中、親水性層中に含ませる光熱変換剤としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用でき、例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。

特に、好ましいのは、波長  $760\text{nm}$  から  $1200\text{nm}$  の赤外線を有効に吸収する染料、顔料、金属または金属化合物である。

【0035】

may besynonymous

{0033}

As description above it can change thickness of recording layer over widerange.

But when thickness of that kind of recording layer becomes thicker than  $3\mu\text{m}$ , it must expose according to image through theaforementioned hydrophilic layer .

In case of this , additional layer is not included in that kind of recording layer and between hydrophilic layer , or or also it is desirable to maintain thickness of that kind of additional layer at minimum of the preferably  $0.5\mu\text{m}$  or less .

Furthermore when recording layer where thickness is thicker than  $3\mu\text{m}$  is used, that kind of layer must be ink acceptability .

When thickness of other , recording layer is under  $3\mu\text{m}$  , through transparent support , orthrough hydrophilic layer , to do it is possible exposure.

Furthermore in this place union carrying, surface or layerwhich is under being ink acceptability , if entire removal of recording layer ispossible in hydrophilic layer and simultaneous in exposed region , as for recording layer it is not necessary to be a ink acceptability .

Because in each case, through hydrophilic layer , regardless of thickness of recording layer , as for machine plate which is acquired by exposure, wasdiscovered, that it possesses resolution and vividness which aresuperior this method is desirable.

When you follow embodiment of this invention , recording layer of  $0.01\mu\text{m}$  ~  $30\mu\text{m}$  it can use thickness .

【0034】

Furthermore, it provides on support of heat sensitive planographic printing plate of this invention ,absorbing ultraviolet light , visible light , infrared light , white light line or other light or as photothermal conversion agent which is made toinclude in recording layer (ink receiving layer ) and in hydrophilic layer , if it is a substance which itcan convert to heat all be able to use, you can list for example carbon black , carbon graphite , pigment , phthalocyanine type pigment , iron powder , graphite powder , iron oxide powder , lead oxide , silver oxide , chromium oxide , iron sulfide , sulfide chromium etc.

Especially, fact that it is desirable is dye , pigment , metal or metal compound which absorbs infrared light of  $1200\text{nm}$  effectively from wavelength  $760\text{nm}$  .

【0035】

染料としては、市販の染料及び文献(例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。

具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

#### [0036]

また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換アリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

また、好ましい別の染料の例として、米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載

As dye, it can utilize those of public knowledge which is stated in the commercial dye and literature (for example "Senryo Binran" Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan compilation and 1970 publications).

Concretely, you can list azo dye, metal complex salt azo dye, pyrazolone azo dye, anthraquinone dye, phthalocyanine dye, carbonium dye, quinones imine dye, methine dye, cyanine dye, metal thiolate complex or other dye.

As desirable dye, methine dye, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-112793 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-224793 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-48187 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-73996 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-52940 number which are stated in the cyanine dye, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-173696 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-181690 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-194595 number etc which are stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-125246 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-84356 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-202829 number and the Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-78787 number etc, cyanine dye etc which is stated in squarylium dye, English patent 434, 875 number which is stated in naphthoquinone dye, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-112792 number etc which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-63744 number etc can be listed.

#### [0036]

In addition, trimethine thiapyrylium salt, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-181051 number which is stated in substituted aryl benzo (thio) pyrylium salt, Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-142645 number (U. S. Patent No. 4, 327, 169 number) where also near infrared absorption sensitizer which is stated in the U. S. Patent No. 5, 156, 938 number is used by ideal, in addition, states in U. S. Patent No. 3, 881, 924 number, same 58 - 220143, same 59 - 41363, same 59 - 84248, same 59 - 84249, same 59 - 146063, Same 59 - pentamethine thiopyrylium salt etc which is stated in cyanine dye, U. S. Patent No. 4, 283, 475 number which is stated in pyrylium compound, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-216146 number which is stated in 146061 and the Japan Examined Patent Publication Hei 5-13514 number, also pyrylium compound which is disclosed in same 5 - 19702 disclosure is desirably used.

In addition, near infrared absorbing dye which is stated Formula (I), (II) as can be listed in U. S. Patent No. 4, 756.

されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0037】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977 年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC 出版、1986 年刊)、「印刷インキ技術」(CMC 出版、1984 年刊)に記載されている顔料が利用できる。

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。

具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0038】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。

表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。

上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC 出版、1984 年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC 出版、1986 年刊)に記載されている。

【0039】

顔料の粒径は  $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$  の範囲にあることがさらに好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$  の範囲にあるこ

993specification as example of desirable another dye .

Among these dye especially as desirable ones, you can list the cyanine dye , squarylium dye , pyrylium salt , nickel thiolate complex .

【0037】

Regarding to this invention, commercial pigment and color index (C.I. ) handbook , "Saishin Ganryo Binran " (Japan pigment technical society compilation, 1977 publications), "recent pigment applied technology " (CMC Press , 1986 publication), "printing ink technology" CMC Press , 1984 publication) it can utilize pigment which is stated as the pigment which is used.

As types of pigment , black pigment , yellow pigment , orange pigment , \* color pigment , red color pigment , violet pigment , blue pigment , green color pigment , fluorescent pigment , metal powder pigment , in addition, you can list polymer connection dye .

Concretely, you can use insoluble azo pigment , azo lake pigment , condensed azo pigment , chelate azo pigment , phthalocyanine type pigment , anthraquinone type pigment , perylene and perinone pigment , thioindigo type pigment , quinacridone type pigment , dioxazine type pigment , isoindolinone type pigment , quinophthalone type pigment , dyeing attaching lake pigment , azine pigment , nitroso pigment , nitro pigment , natural pigment , fluorescent pigment , inorganic pigment , carbon black etc.

Among these pigment desirable ones are carbon black .

【0038】

These pigment surface treatment do, are possible, to use, administering the surface treatment , are possible to use.

In method of surface treatment method surface coating of doing resin and wax . Boundary surfactant method of depositing. You can think method etc which connects reactive substance (for example silane coupling agent , epoxy compound , polyisocyanate etc) to pigment surface .

Above-mentioned surface treatment method , "property and application of metal soap " (Saiwai Shobo ) , "printing ink technology" (CMC Press , 1984 publication) and is stated in "recent pigment applied technology " (CMC Press , 1986 publication).

【0039】

As for particle diameter of pigment it is desirable to be range of  $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$  , furthermore it is desirable to be range of  $0.05\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$  , especially it is desirable to be

とが特に好ましい。

顔料の粒径が  $0.01\mu\text{m}$  未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$  を越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。

分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KD ミル、コロイドミル、ダイナトロン、3 本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。

詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC 出版、1986 年刊)に記載がある。

【0040】

金属または金属化合物としては、具体的には、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属炭化物等の化合物の粉体である。

金属としては、Mg、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Pb 等が含まれる。

この中でも、熱エネルギーにより、酸化反応等の発熱反応をとくに容易に起こすものが好ましく、具体的には、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Ag、In、Sn、W が好ましい。

また、輻射線(光)の吸収効率が高く、自己発熱反応熱エネルギーの大きいものとして、Fe、Co、Ni、Cr、Ti、Zr が好ましい。

【0041】

また、これらの金属単体のみでなく、2 成分以上で構成されていてもよく、また、金属と金属酸化物、窒化物、硫化物、炭化物等で構成されていてもよい。

金属単体の方が酸化等の自己発熱反応熱エネルギーは大きい、空気中での取り扱いが煩雑で、空気に触れると自然発火する危険がある。

そのため、表面から数 nm の厚みは酸化物、窒化物、硫化物、炭化物等で覆われている方が好ましい。

さらに、これらは、粒子でも蒸着膜のような薄膜でもよいが、有機物と併用する際は粒子のほう

range of  $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$  .

When particle diameter of pigment is under  $0.01\mu\text{m}$  . in photosensitive layer coating solution of dispersion . it is not desirable in point of stability . in addition, when it exceeds  $10\mu\text{m}$  . it is not desirable in point of the uniformity of image recording layer.

You can use dispersed technology of public knowledge which is used for ink production and toner production etc as method which disperses the pigment .

As dispersing machine , sonicator , sand mill , attritor , Perl Mill , super mill , ball mill , impeller , [desupaazaa] . you can list KDmill , colloid mill . Diana thoron , 3-roll mill , pressure kneader etc.

Details is statement in "recent pigment applied technology " (CMC Press , 1986 publication).

【0040】

As metal or metal compound . concretely, it is a powder of metal . metal oxide , metal nitride , metal sulfide , metal carbide or other compound .

As metal , Mg , Al , Si , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Ga , Ge , Y , Zr , Nb , Mo , Tc , Ru , Pd , Ag , Cd , In , Sn , Sb , Hf , Ta , W , Re , Os , Ir , Pt , Au . Pb etc is included.

Those which especially cause oxidation reaction or other exothermic reaction easily with thermal energy , are desirable even in this , concretely, Al , Si , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Y , Zr , Mo , Ag . In , Sn , W is desirable.

In addition, absorption efficiency of radiation (light ) is high, Fe , Co , Ni , Cr , Ti , Zr is desirable as self exothermic reaction thermal energy is large.

【0041】

In addition, not to be only these metal unit , configuration it is possible to be done with 2 ingredients or more . in addition, configuration with such as metal and metal oxide . nitride , sulfide , carbide to be done it is possible.

metal unit as for oxidation or other self exothermic reaction thermal energy is larger, but handling in air being troublesome, when it touches to air , is a hazard which spontaneous ignition is done.

Because of that, as for thickness of several nm one which is covered with oxide , nitride , sulfide , carbide etc is desirable from surface .

Furthermore, these with particle and are good with thin film like the evaporated film , but when jointly using with organic

が好ましい。

粒子の粒径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$  以下、好ましくは、 $0.005\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $0.01\sim 3\text{ }\mu\text{m}$  である。

$0.01\text{ }\mu\text{m}$  以下では、粒子の分散が難しく、 $10\text{ }\mu\text{m}$  以上では、印刷物の解像度が悪くなる。

#### 【0042】

記録層中に含まれる粒子の含有量は、2~95 重量%が好ましく、さらに好ましくは、5~90 重量%である。

2 重量%以下では発熱量が不足し、95 重量%以上では膜強度が低下する。

また、記録層の透過濃度は、国際規格 ISO5-3 及び ISO5-4 に準拠して測定したときに 0.3~3.0 であることが好ましい。

透過濃度が 3.0 を超えると放射線のアテニュエーションの結果、記録層の厚み方向の放射線強度の不均一が起こってアベレーションが起こりやすい。

また、透過濃度が 0.3 以下では、放射線エネルギーの吸収が十分でなく、光・熱変換によって得られる熱エネルギーの量が不十分となりやすい。

#### 【0043】

本発明の上記した金属粉体の中でも、鉄粉体が好ましい。

鉄粉体のいずれも好ましいが、その中でも  $\alpha$ -Fe を主成分とする鉄合金粉末が好ましい。

これらの粉末には所定の原子以外に Al、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B などの原子を含んでもかまわない。

特に Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、B の少なくとも 1 つを  $\alpha$ -Fe 以外に含むことが好ましく、Co、Y、Al の少なくとも一つを含むことがさらに好ましい。

Co の含有量は Fe に対して 0 原子%以上 40 原子%以下が好ましく、さらに好ましくは 15 原子%以上 35%以下、より好ましくは 20 原子%以上 35 原子%以下である。

Y の含有量は 1.5 原子%以上 12 原子%以下が好ましく、さらに好ましくは 3 原子%以上 10 原

matter, particle is more desirable.

particle diameter of particle  $10\text{ }\mu\text{m}$  or less, preferably,  $0.005\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ , furthermore is the preferably,  $0.01\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ .

$0.01\text{ }\mu\text{m}$  With the;  $\mu\text{m}$  or less, dispersion of particle becomes difficult, with  $10\text{ }\mu\text{m}$  or greater, resolution of printed matter bad.

#### [0042]

As for particle content which is included in recording layer, 2 - 95 weight % are desirable, furthermore it is a preferably, 5~90 weight %.

heat emission becomes insufficient with 2 wt% or less, with 95 weight % or more the film strength decreases.

In addition, as for transmission density of recording layer, conforming to international standard ISO5-3 and ISO5-4, when measuring, 0.3 - 3.0 it is desirable to be.

When transmission density exceeds 3.0, result of [ateniyueeshon] of radiation, nonuniform of radiation strength of thickness direction of recording layer happening, [abereeshon] is easy to happen.

In addition, transmission density with 0.3 or less, absorption of radiation energy not to be a fully, quantity of thermal energy which is acquired with light & thermal conversion is easy to become insufficient.

#### [0043]

iron powder is desirable even in metal powder body which this invention inscribed.

In each case of iron powder it is desirable, but even among those the;  $\alpha$ -Fe iron alloy powder which is made main component is desirable.

Including Al, Si, S, Sc, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, P, Co, Mn, Zn, Ni, Sr, Bor other atom to these powder other than predetermined atom, you are not concerned.

Especially, at least one of Al, Si, Ca, Y, Ba, La, Nd, Co, Ni, B the;  $\alpha$ -Fe it is desirable to include other than, furthermore it is desirable to include at least one of Co, Y, Al.

As for content of Co 0 atom % or more 40 atom % or less are desirable vis-a-vis the Fe, furthermore it is a preferably 15 atom % or more 35% or less, more preferably 20 atom % or more 35 atoms or fewer.

content of Y 1.5 atom % or more 12 atom % or less is desirable, furthermore it is a preferably 3 atom % or more

子%以下、より好ましくは 4 原子%以上 9 原子%以下である。

Al は 1.5 原子%以上 12 原子%以下が好ましく、さらに好ましくは 3 原子%以上 10 原子%以下、より好ましくは 4 原子%以上 9 原子%以下である。

鉄合金粉末には少量の水酸化物、または酸化物が含まれてもよい。

具体的には、特公昭 44-14090 号、特公昭 45-18372 号、特公昭 47-22062 号、特公昭 47-22513 号、特公昭 46-28466 号、特公昭 46-38755 号、特公昭 47-4286 号、特公昭 47-12422 号、特公昭 47-17284 号、特公昭 47-18509 号、特公昭 47-18573 号、特公昭 39-10307 号、特公昭 46-39639 号、米国特許第 3026215 号、同 3031341 号、同 3100194 号、同 3242005 号、同 3389014 号などに記載されている。

#### 【0044】

また、光熱変換剤が金属である場合は蒸着層として設けることができる。

また、その他の場合には、前述のような記録層として適当な結着剤中に溶解又は分散することもできる。

記録層のためのポリマー結着剤は疎水性が好ましく、例えば、セルロースエステル類(例えば、セルロースアセテート、セルロースナイトレート)、ビニリデンクロリドとアクリロニトリルのコポリマー、ポリ(メタ)アクリレート、ポリビニルクロリドなどが好ましい。

記録層中のポリマー結着剤は感熱性であることが好ましく、例えば硝酸エステル基を含むポリマー(例えば GB-1316398 及び DE-A-2512038 に開示されている自己酸化結着剤セルロースナイトレート)、カーボネート基を含むポリマー(ポリアルキレンカーボネート等)、共有結合塩素を含むポリマー(ポリビニリデンクロリド等)が好ましい。

#### 【0045】

##### 【実施例】

以下、実施例により、本発明を詳細に説明する。

10atom % or less , more preferably 4atom % or more 9atom % or less .

Al 1.5 atom % or more 12atom % or less is desirable, furthermore it is a preferably 3atom % or more 10atom % or less , more preferably 4atom % or more 9atom % or less .

hydroxide , or oxide of trace may be included by iron alloy powder .

Concretely, Japan Examined Patent Publication Sho 44-14090 number, Japan Examined Patent Publication Sho 45-18372 number, Japan Examined Patent Publication Sho 47-22062 number, the Japan Examined Patent Publication Sho 47-22513 number, Japan Examined Patent Publication Sho 46-28466 number, Japan Examined Patent Publication Sho 46-38755 number, Japan Examined Patent Publication Sho 47-4286 number, Japan Examined Patent Publication Sho 47-12422 number, Japan Examined Patent Publication Sho 47-17284 number, Japan Examined Patent Publication Sho 47-18509 number, Japan Examined Patent Publication Sho 47-18573 number, Japan Examined Patent Publication Sho 39-10307 number, Japan Examined Patent Publication Sho 46-39639 number and U. S. Patent No. 3026215 number, insame 3031341 and same 3100194, same 3242005, same 3389014 etc it isstated.

#### 【0044】

In addition, when photothermal conversion agent is metal , it is possible to provide as sublimed layer .

In addition, in case of other things, it is possible also to meltor to disperse in suitable adhesive as recording layer an aforementioned way.

polymer adhesive for recording layer hydrophobicity is desirable, for example cellulose esters (for example cellulose acetate , cellulose nitrate ), the vinylidene chloride and copolymer , poly (meth ) acrylate , polyvinyl chloride etc of acrylonitrile are desirable.

As for polymer adhesive in recording layer it is desirable to be a heat sensitive , polymer which includes for example nitrate ester group (self oxidation adhesive cellulose nitrate which is disclosed in for example GB -1316398 and DE-A-2512038 ), polymer which includes carbonate group (polyalkylene carbonate etc),polymer (poly vinylidene chloride etc) which includes covalent bond chlorine is desirable.

#### 【0045】

##### [Working Example(s)]

Below, with Working Example , this invention is explained in

が、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔実施例 1、二層構成型〕メタノール 10g の中に熱分解性基を有する多価アルコールとして化合物 A13g、テトラメトキシシラン 7.6g を加え、更に 50%リン酸 0.1g を加え 1 時間攪拌してゾルゲル液を調製した。

次にこの液をカーボンブラックとニトロセルロースからなる光熱変換層の上にロッドバーNo.18 を用い塗布、100 deg C で 10 分間乾燥して架橋された親水性層を作製した。

親水性層の膜厚は 3.5  $\mu$ m であった。

なおカーボンブラックとニトロセルロースからなる光熱変換層は PET 支持体上にカーボンブラック(御国色素社製、MIH ブラック#5F375M)5g、ニトロセルロース 10g、メチルエチルケトン 50g からなる液をロッドバーNo.14 を用い塗布、80 deg C で 3 分間乾燥して作製した。

光熱変換層の膜厚は 2  $\mu$ m であった。

【0046】

〔実施例 2、一層型〕メタノール 10g の中に熱分解性基を有する多価アルコールとして化合物 A13g、テトラメトキシシラン 7.6g を加え、更に 50%リン酸 0.1g を加え 1 時間攪拌してゾルゲル液を調製した。

次にこの液に赤外線吸収色素、NK-3508(日本感光色素社製)0.2g を添加し溶解させた後、PET 基板上に、この液をロッドバーNo.18 を用い塗布、100 deg C で 10 分間乾燥して架橋され、かつ光熱変換剤を含有した親水性層を作製した。

親水性層の膜厚は 3.6  $\mu$ m であった。

【0047】

〔実施例 3~5〕熱分解性基を有する多価アルコールとして化合物 A に代えて、化合物 B、C、D を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法でゾルゲル液を調製し、塗布を行い二層構成型平版印刷版を得た。

【0048】

〔実施例 6〕

実施例 1 のゾルゲル液に更にシリカゲル粒子(サイシリア#445、富士シリシア(株)製)5g および PVA3g を添加しゾルゲル液を調製した以外は、

detail, but this invention is not something which is limited in these.

As polyhydric alcohol which possesses thermal degradability basis in {Working Example 1, bilayer constitution type} methanol 10g 1 hour agitating including compound A13g, tetramethoxy silane 7.6g, furthermore including 50% phosphoric acid 0.1 g, itmanufactured sol gel liquid .

It produced hydrophilic layer which next on photothermal conversion layer which consists of the carbon black and nitrocellulose 10 min drying with application , 100 deg C making use of the rod bar No.18, crosslinking is done this liquid .

membrane thickness of hydrophilic layer was 3.5;mu m .

Furthermore on PET support carbon black (Mikuni Shikiso supplied , MIHblack #5F375M ) 3 min drying liquid whichconsists of 5 g, nitrocellulose 10g, methylethyl ketone 50g with application , 80 deg C making use of rod bar No.14, itproduced photothermal conversion layer which consists of carbon black and nitrocellulose .

membrane thickness of photothermal conversion layer was 2;mu m .

【0046】

As polyhydric alcohol which possesses thermal degradability basis in {Working Example 2 , single layer type } methanol 10g 1 hour agitating including compound A13g, tetramethoxy silane 7.6g, furthermore including 50% phosphoric acid 0.1 g, itmanufactured sol gel liquid .

infrared absorbing dye , NK-3508 (Nippon Kankoh Shikiso Co. make) it added 0.2 g next in this liquid and after meltingand on PET base sheet , 10 min it dried this liquid with application , 100 deg C makinguse of rod bar No.18 and crosslinking was done, it produced hydrophilic layer whichat same time contains photothermal conversion agent .

membrane thickness of hydrophilic layer was 3.6;mu m .

【0047】

Replacing to compound A as polyhydric alcohol which possesses {Working Example 3~5 } thermal degradability basis,other than using compound B, C, D, it manufactured sol gel liquid with method which is similar to Working Example 1, did application and acquired bilayer constitution type planographic printing plate .

【0048】

〔Working Example 6〕

Furthermore silica gel particle ( {saishiria } # 445, Fuji Silysia Chemical Ltd. (DB 69-074-5500 ) Ltd. make) 5 g and PVA 3g were added in sol gel liquid of Working Example 1 and

実施例 1 と同様の方法で二層構成型平版印刷版を作製した。

【0049】

〔比較例〕

実施例 1 のゾルゲル液中の多価アルコール、化合物 A の代わりに、PVA(PVA405、クラレ社製)10%水溶液 30g およびエタノール 10g を使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、感熱性平版印刷版を作製した。

【0050】

(印刷性評価)実施例 1~6 および比較例で得られた印刷原版を、波長 830nm の赤外線を発する LD レーザーで像様に露光した。

版面パワーは 150mW、走査速度は 2.8m/sec で行った。

露光後得られた版を現像することなくそのまま印刷機、ハイドル SOR-M に取り付け印刷試験を行い汚れ性の評価を行った。

2000 枚印刷を行ったが、本発明の各実施例の感熱性平版印刷版は、いずれも鮮明な印刷物が得られ、かつ非画像部には汚れは見られなかったが、比較例の感熱性平版印刷版は、2000 枚の印刷で汚れが生じ不満足なものであった。

【0051】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の感熱性平版印刷版は、親水性層として、主鎖および架橋部のうち少なくともいずれかに熱分解性基を有する高分子化合物を含有させることにより、弱いレーザー露光量(ヒートモード記録)でも、親水性層自体もアブレーションを生じ、十分な感度を得ることができ、レーザー露光記録後更に湿式現像処理、こすり処理等を行うことなく、そのまま印刷機上で用いることができ、デジタルデータから直接製版可能である感熱性平版印刷版を提供するという効果を奏する。

また、本発明によれば、膜強度を高めることができるため、耐刷性に優れたネガ型の感熱性平版印刷版を提供することができる。

other than manufacturing sol gel liquid . bilayer constitution type planographic printing plate was produced with method which is similar to Working Example 1.

[0049]

[Comparative Example ]

In place of polyhydric alcohol , compound A in sol gel liquid of Working Example 1, PVA (PVA 405, Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750 ) supplied ) 10%aqueous solution 30g and other than using ethanol 10g, operation of being similar to Working Example 1 was done, heat sensitive planographic printing plate was produced.

[0050]

(printing evaluation ) Working Example 1~6 and printing master which is acquired with Comparative Example . wereexposed to image design with LDlaser which gives out infrared light of the wavelength 830nm .

printing plate surface power did 150 mW , scanning velocity with 2.8 m/sec .

After exposing you installed that way in printing press , [haideru ] SOR-M withoutdeveloping edition which is acquired and did printing test andbecame dirty and did characteristic evaluation .

2000 printing were done, but as for heat sensitive planographic printing plate of each Working Example of the this invention , in each case vivid printing ones were acquired, at same time as forsoiling could not be seen in nonimage part but, as for heat sensitive planographic printing plate of Comparative Example , soiling occurs with printing 2000, unsatisfactory ones.

[0051]

[Effects of the Invention]

As above explained, by containing polymeric compound which inside main chain and crosslinked part at least possesses thermal degradability basis in any as hydrophilic layer ,heat sensitive planographic printing plate of this invention , even with weak minimum laser exposure (thermal mode recording ) , hydrophilic layer itself to cause ablation be able to acquire sufficient sensitivity , laser exposure postrecording furthermore withoutdoing wet development treatment and rubbing treatment etc, That way be able to use on printing press , it possesses effect that itoffers heat sensitive planographic printing plate which is photoengraving possible directly from digital data .

In addition, according to this invention , because it is possible, to raise film strength , heat sensitive planographic printing plate of negative type which is superior in durability canbe offered



**JP2000263958A**

**2000-9-26**

offered.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**